

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juli 2003 (24.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/059301 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/11, 7/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00490

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Januar 2003 (20.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 02 253.4 21. Januar 2002 (21.01.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DAUSCH, Wilma,
M. [DE/DE]; Paul-Münch-Strasse 6, 67117 Limburgerhof
(DE). DE POTZOLLI, Bernd [DE/DE]; Vigilienstrasse
10a, 67098 Bad Dürkheim (DE). ANGEL, Maximilian
[DE/DE]; Bayernstrasse 12, 67105 Schifferstadt (DE).
ENGESSER, Jacqueline [DE/DE]; Welsersstrasse 8,
67063 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: FIXATIVE AGENTS FOR HAIR

(54) Bezeichnung: HAARFESTIGUNGSMITTEL

(57) **Abstract:** The invention relates to fixative agents for hair containing: A) between 0.5 and 20 wt. % of a homopolymer of N-vinylcaprolactam or of an anionic or non-ionic copolymer consisting of at least 70 wt. % of N-vinylcaprolactam (polymer A); and B) between 0.5 and 20 wt. % of a terpolymer (polymer B), obtained by the copolymerisation of (a) at least one C₁-C₄ N-alkylacrylamide or a C₁-C₄ N-alkylmethacrylamide and (b) at least one C₁-C₄ hydroxyalkyl ester or a C₁-C₄ alkyl ester of acrylic acid or methacrylic acid and (c) acrylic acid and/or methacrylic acid, C) between 0.5 and 20 wt. % of a polymer, selected from the group of copolymers consisting of vinylpyrrolidone and a vinyl ester and homopolymers of vinylpyrrolidone.

(57) **Zusammenfassung:** Haarfestigungsmittel; enthaltend A) 0,5 bis 20 Gew.% eines Homopolymeren des N-Vinylcaprolactams oder eines anionischen oder nichtionischen Copolymeren aus mindestens 70 Gew.% N-Vinylcaprolactam (Polymer A); und B) 0,5 bis 20 Gew.% eines Terpolymeren (Polymer B), erhältlich durch Copolymerisation: (a) mindestens eines C₁-C₄ N-Alkylacrylamides oder eines C₁-C₄ N-Alkylmethacrylamides und (b) mindestens eines C₁-C₄ Hydroxyalkylesters oder eines C₁-C₄ Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure und (c) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, C) 0,5 bis 20 Gew.-% eines Polymeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Copolymeren aus Vinylpyrrolidon und eines Vinylesters und aus Homopolymeren von Vinylpyrrolidon.

WO 03/059301 A1

HAARFESTIGUNGSMITTEL

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Haarfestigungsmittel, die Polymermischungen als Filmbildner enthalten.

Haarsprayzusammensetzungen, die aus einem Polyester und einem 10 wasserlöslichen Polymer, beispielsweise einem Copolymer aus N-Vinylcaprolactam und N-Vinylpyrrolidon bestehen, sind aus WO 93/17658 bekannt.

Solche Haarsprays sind jedoch feuchtigkeitsempfindlich und daher 15 in der Anwendung und Handhabung nur eingeschränkt verwendbar.

EP 0 734 717 A2 beschreibt Haarfestigungsmittel, enthaltend

A) 0,5 bis 20 Gew.% eines Homo- oder Copolymeren aus mindestens 20 70 Gew.% N-Vinylcaprolactam (Polymer A), und

B) 0,5 bis 20 Gew.% eines weiteren filmbildenden Polymeren (Polymer B), ausgewählt aus der Gruppe von Polyamiden, Polyurethanen, Homo- und Copolymeren von monoolefinisch 25 ungesättigten Monomeren.

Unbefriedigend an den Haarbehandlungsmitteln des Standes der Technik ist ihre Klebrigkeit.

30 Es bestand die Aufgabe, Haarfestigungsmittel zu entwickeln, die gute Festigereigenschaften bei guter Auswaschbarkeit aufweisen, ohne dabei die oben beschriebene Feuchtigkeitsempfindlichkeit zu zeigen und die sich durch geringe Klebrigkeit auszeichnen.

35 Demgemäß wurden Haarfestigungsmittel gefunden, enthaltend

A) 0,5 bis 20 Gew.% eines Homopolymeren des N-Vinylcaprolactams oder eines anionischen oder nichtionischen Copolymeren aus 40 mindestens 70 Gew.% N-Vinylcaprolactam (Polymer A), und

B) 0,5 bis 20 Gew.% eines Terpolymers (Polymer B), erhältlich durch Copolymerisation

(a) mindestens eines C₁-C₄ N-Alkylacrylamides oder eines C₁-C₄ 45 N-Alkylmethacrylamides und

(b) mindestens eines C₁-C₄ Hydroxyalkylesters oder eines C₁-C₄ Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure und

(c) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure

5

C) 0,5 bis 20 Gew.-% eines Polymeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Copolymeren aus Vinylpyrrolidon und eines Vinylesters und aus Homopolymeren von Vinylpyrrolidon.

10 Als Polymere A sind Homopolymere des N-Vinylcaprolactams geeignet, die dem Fachmann bekannt sind und sich beispielsweise nach der in US 3 145 147 beschriebenen Vorschrift herstellen lassen. Diese Polymere sind unter dem Handelsnamen Luviskol® Plus (BASF Aktiengesellschaft) erhältlich.

15

Weitere geeignete Polymere A sind Copolymere aus N-Vinylcaprolactam und weiteren polymerisierbaren Monomeren, wobei die Copolymere aus mindestens 70 Gew.%, bevorzugt mindestens 85 Gew.% N-Vinylcaprolactam bestehen.

20

Als weitere polymerisierbare Monomere für die Copolymere A sind geeignet:

Monomere mit einer Säurefunktion wie Acrylsäure, Methacrylsäure,
25 Acrylamido-methylpropylsulfonsäure (AMPS), (Meth)acrylsäure-3-sulfopropylester, gegebenenfalls auch in komplett oder teilweise neutralisierter Form;

C₁-C₁₈ Alkyl(meth)acrylate, wie tert. Butylacrylat, Ethylacrylat,
30 iso-Butylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat und Hydroxy-alkyl(meth)acrylsäureester; Vinylester der C₂-C₁₀ Fettsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylester längerkettiger und/oder verzweigter Fettsäuren, beispielsweise Versaticsäure;

35

C₃-C₈ N-Alkyl(meth)acrylamide, wie Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-tert. Butylacrylamid und N-tert. Octylacrylamid; N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylpiperidon.

40 Die weiteren Monomeren können als einzelne Verbindung oder als Gemisch für das Copolymer A verwendet werden.

Solche Copolymere sind bekannt oder lassen sich durch übliche Polymerisationsverfahren herstellen.

45

Beispielsweise werden in EP 455 081 Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylimidazol beschrieben. Aus EP 74191 sind Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und Dimethylaminoethyl-methacrylat bekannt.

5

Bevorzugt werden für die erfindungsgemäßen Haarfestiger Homopolymere des N-Vinylcaprolactam als Polymere A verwendet.

Die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel enthalten die Polymere A in einer Menge von 0,5 bis 20, bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel.

Als Polymere B sind geeignet Terpolymere, erhältlich durch Copolymerisation

15

(a) mindestens eines C₁-C₄ N-Alkylacrylamides oder eines C₁-C₄ N-Alkylmethacrylamides und

(b) mindestens eines C₁-C₄ Hydroxyalkylesters oder eines C₁-C₄ Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure und

20

(c) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure

In einer bevorzugten Ausführungsform sind mindestens 50 % der im Terpolymer vorhandenen Carboxylgruppen mit einer niederen organischen Base ausgewählt aus Triethanolamin, Triisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-propanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propan-diol neutralisiert.

Die als Monomere (a) verwendbaren N-substituierten Acrylamide oder Methacrylamide sind mit Alkylresten substituiert, welche 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele für derartige anwendbare Acrylamide und Methacrylamide sind N-Methylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid, N-n-Butylacrylamid, N-Iso-propylacrylamid, N-sek.-Butylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid sowie die entsprechenden Methacrylamide, Bevorzugt sind die Acrylamide und insbesondere N-tert.-Butylacrylamid.

Beispiele von als Monomeren (b) verwendbaren Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder n-Butylacrylat oder -methacrylat, wobei die Acrylate gegenüber den Methacrylaten bevorzugt sind. Dabei ist Acrylsäureethylester besonders bevorzugt. Des weiteren können Acrylate oder Methacrylate mit Hydroxylgruppen, wie z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat als Komponente (b) verwendet werden.

45

Besonders bevorzugte Komponente (c) ist Acrylsäure.

Bevorzugt sind Polymere B), die erhältlich sind aus

- 5 40 bis 60 Gew.-% (a)
 35 bis 50 Gew.-% (b) und
 3 bis 11 Gew.-% (c)

- bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemisches -
10 mit der Maßgabe, daß sich die Anteile zu 100 % addieren.

Besonders bevorzugtes Polymer B) ist ein Terpolymer aus Acryl-
säure/Ethylacrylat/N-tertiär-Butylacrylamid. Solche Copolymere
werden unter dem Handelsnamen Ultrahold® 8, Ultrahold Strong®
15 (BASF Aktiengesellschaft) vertrieben.

Als Polymer C) sind geeignet Homopolymere des N-Vinylpyrrolidons,
wie sie beispielsweise unter dem Namen Luviskol® von der BASF
Aktiengesellschaft vertrieben werden. Die Copolymere sind durch
20 Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat und/oder
Vinylpropionat in verschiedenen Gewichtsverhältnissen erhältlich.
Beispiele für solche Polymere sind:

Luviskol® K17 Luviskol® K30 Luviskol® K60 Luviskol® K80,
25 Luviskol® K90 (Polyvinylpyrrolidone mit entsprechendem K-Wert
als Pulver oder als Lösung (wässrig oder wässrig/alkoholisch)).

Luviskol® VA = Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, ins-
besondere Luviskol® VA 73, Luviskol® VA 64, Luviskol® VA 55,
30 Luviskol® VA 37 aus Sortiment gestrichen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die
Haarfestigungsmittel

- 35 A) 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% bezogen auf
Feststoff eines Homopolymerisates des N-Vinylcaprolactams
- B) 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% eines Ter-
polymers aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat und Acryl-
40 säure
- C) 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% bezogen auf
Feststoff eines Homopolymers aus N-Vinylpyrrolidon und/oder
eines Copolymers aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat.

Die Polymere A, B und C können, falls sie aus säuregruppenhaltigen Monomeren aufgebaut sind, in der Säureform oder teilweise oder komplett neutralisiert für die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel verwendet werden. Zur Neutralisierung eignen sich Alkalihydroxide, Ammoniak, organische Amine, insbesondere Aminoalkohole, wobei 2-Amino-2-methyl-1-propanol ganz besonders bevorzugt wird.

Die Polymere A, B und C liegen in einem Lösungsmittel vor, wobei als Lösungsmittel bevorzugt Wasser oder Alkohole oder Mischungen aus Wasser und niederen Alkoholen eingesetzt werden. Der Lösungsmittelanteil im Haarfestigungsmittel beträgt üblicherweise zwischen 25 bis 98 Gew.-%.

Das Zusammenmischen der Polymere A, B und C kann erfolgen, indem A, B und C als Pulver in einem Lösungsmittel aufgelöst werden, oder indem in eine Lösung eines Polymeren das jeweils andere Polymer als Feststoff oder ebenfalls als Lösung zugemischt wird.

Die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel enthalten die Polymere B und C in einer Menge von 0,5 bis 20,0 bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel.

Neben den Polymeren A, B und C sowie einem Lösungsmittel können die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel je nach Verwendungszweck weitere übliche haarkosmetische Zusätze wie Parfümöle, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Pflegestoffe wie Panthenol, Silikon, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, UV-Filter und weitere übliche Additive enthalten.

Soll das erfindungsgemäße Haarfestigungsmittel als Haarspray verwendet werden, so wird in der Regel ein Treibmittel zugesetzt. Übliche Treibmittel sind niedere Alkane, beispielsweise Propan oder Butan, Dimethylether, Stickstoff, Stickoxydul oder Kohlendioxid oder Gemische aus diesen Substanzen. Die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel können auch halogenhaltige Kohlenwasserstoffe als Treibmittel enthalten.

Bei Verwendung in mechanischen Sprühhvorrichtungen, beispielsweise Sprühpumpen, kann das Treibmittel entfallen.

Die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel besitzen hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften; sie bilden klare Filme und besitzen in wäßrig/alkoholischen Lösungen eine niedrige Lösungsviskosität, so daß sie auch höherkonzentriert noch gute Sprüheigenschaften besitzen. Überraschenderweise zeigen sie eine deut-

lich erniedrigte Klebrigkeit gegenüber bekannten Haarfestigungsmitteln, insbesondere bestehend aus Vinylcaprolactam und/oder Vinylpyrrolidon und/oder PVP/VA-Copolymer.

- 5 Die in den nachstehenden Beispielen verwendeten Polyvinylcaprolactam-Lösungen waren 40 gew.-%ige Lösungen in Ethanol. Der K-Wert nach Fikentscher des Polymeren lag bei 40 (1 % in Ethanol).

Beispiel 1

10

7,5 Gew.-% Polyvinylcaprolactam-Lösung
2,0 Gew.-% Ultrahold Strong (BASF Aktiengesellschaft)
1,5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon (PVP)
89,0 Gew.-% aqua dest.

15

Beispiel 2

7,5 Gew.-% Polyvinylcaprolactam-Lösung
2,0 Gew.-% Ultrahold Strong (BASF Aktiengesellschaft)
20 1,5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon (PVP)
65,0 Gew.-% Ethanol abs.
24,0 Gew.-% aqua dest.

Beispiel 3

25

5 Gew.-% Polyvinylcaprolactam-Lösung
2,5 Gew.-% Ultrahold 8 (BASF Aktiengesellschaft)
2,5 Gew.-% Luviskol K30 (BASF Aktiengesellschaft): Polyvinylpyrrolidon
30 90,0 Gew.-% Ethanol abs.

Beispiel 4

5 Gew.-% Polyvinylcaprolactam-Lösung
2,5 Gew.-% Ultrahold 8 (BASF Aktiengesellschaft)
35 2,5 Gew.-% Luviskol K30 (BASF Aktiengesellschaft): Polyvinylpyrrolidon
90,0 Gew.-% aqua dest.

Beispiel 5

40

5,0 Gew.-% Polyvinylcaprolactam-Lösung
2,0 Gew.-% Ultrahold 8 (BASF Aktiengesellschaft)
2,5 Gew.-% Luviskol VA 64P, pulverförmiges Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon/Vinylacetat
45 52,5 Gew.-% Ethanol abs.
35,0 Gew.-% aqua dest.

Beispiel 6

- 5 Gew.-% Polyvinylcaprolactam-Lösung
2,5 Gew.-% Ultrahold, pulverförmiges Terpolymer aus N-tertiär-
5 Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure
1,5 Gew.-% Luviskol K30 (BASF Aktiengesellschaft): Polyvinyl-
pyrrolidon
0,23 Gew.-% AMP
53,50 Gew.-% Ethanol abs.
10 37,27 Gew.-% aqua dest.

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Haarfestigungsmittel, enthaltend

5

A) 0,5 bis 20 Gew.% eines Homopolymeren des N-Vinylcaprolactams oder eines anionischen oder nichtionischen Copolymeren aus mindestens 70 Gew.% N-Vinylcaprolactam (Polymer A), und

10

B) 0,5 bis 20 Gew.-% eines Terpolymers (Polymer B), erhältlich durch Copolymerisation

15

(a) mindestens eines C₁-C₄ N-Alkylacrylamides oder eines C₁-C₄ N-Alkylmethacrylamides und

(b) mindestens eines C₁-C₄ Hydroxyalkylesters oder eines C₁-C₄ Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure und

20

(c) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure

25

C) 0,5 bis 20 Gew.-% eines Polymeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Copolymeren aus Vinylpyrrolidon und eines Vinylesters und aus Homopolymeren von Vinylpyrrolidon.

30

2. Haarfestigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymer A ein Homopolymer aus N-Vinylcaprolactam eingesetzt wird.

35

3. Haarfestigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymer B ein Terpolymer aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat und Acrylsäure eingesetzt wird.

40

4. Haarfestigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Alkohol und niedere Alkane enthält.

45